

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
ZAKŁAD ZAAWANSOWANYCH TECHNOLOGII MATERIAŁOWYCH

dr inż. Włodzimierz Tylus

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów
w badaniach materiałów.

Wybrane przykłady zastosowań

AUTOREFERAT

Załącznik 2 do wniosku
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Wrocław 2015

Spis treści

1. Imię i nazwisko:	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe :.....	3
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Wskazanie osiągnięcia, wynikającego z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):	3
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	22
5.1. Osiągnięcia naukowo-badawcze przed doktoratem.....	22
5.2. Osiągnięcia naukowo-badawcze po doktoracie.....	23
5.2.1. Technologie w ochronie powietrza atmosferycznego	23
5.2.2. Modelowanie procesów chemicznych.....	25
5.2.3. XPS w badaniach materiałów	25
5.3. Współpraca z ośrodkami naukowymi.....	26
5.4. Podsumowanie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	27

Wrocław, 7.12.2015 r.

dr inż. Włodzimierz Tylus
Wydział Chemiczny
Politechnika Wrocławska

1. Imię i nazwisko: Włodzimierz Tylus

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe :

- 1988 doktor nauk technicznych, w dyscyplinie naukowej technologia chemiczna, doktorat z wyróżnieniem, Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej.
temat rozprawy doktorskiej:
Katalizatory do selektywnego usuwania tlenu z gazów nitrozowych w celu otrzymania czystego tlenu azotu
promotor: prof. dr hab. inż. Jerzy Zabrzęski
- 1981 magister inżynier fizyki – Politechnika Wrocławska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Instytut Fizyki Stosowanej

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 1981 – 1985 studia doktoranckie na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej
- 1985 – 1986 samodzielny technolog, Zakłady Azotowe Kędzierzyn w Kędzierzynie-Koźlu (odpracowanie stypendium doktoranckiego fundowanego przez ZAK, zaliczone do stażu przemysłowego)
- 1987 -1992 starszy asystent, Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej
- 1988 – 1990 samodzielny technolog, Zakłady Azotowe Kędzierzyn w Kędzierzynie-Koźlu, ½ etatu, oddelegowany do pracy na PWr
- 1992 – do chwili obecnej adiunkt na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej

4. Wskazanie osiągnięcia, wynikającego z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

Osiągnięciem habilitacyjnym, określonym zgodnie z obowiązującą „Ustawą o stopniach naukowych...art.16 ust. 2” jest dzieło opublikowane w całości w postaci monografii habilitacyjnej:

Włodzimierz Tylus, „**Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów w badaniach materiałów. Wybrane przykłady zastosowań**”; 2015, ISBN 978-83-63503-67-3, Politechnika Wrocławska, Drukarnia Cyfrowa druk-24h.com.pl

- A. omówienie celu naukowego w/w. pracy i osiągniętych wyników wraz z wynikającymi z nich wnioskami.

Powierzchnia ciała stałego, a precyzyjnie mówiąc jego warstwa przypowierzchniowa, często decyduje o jego własnościach. To poprzez swoją powierzchnię ciało stałe oddziałuje z otoczeniem, a jej skład chemiczny określa charakter tych oddziaływań. Tak więc to fizyka i chemia powierzchni ma decydujący wpływ między innymi na aktywność katalizatorów w katalizie hetero- i homogenicznej, własności adhezyjne, sorpcyjne i adsorpcyjne materiałów, zwilżalność, szybkość korozji, a także na wybór technologii wytwarzania nowych materiałów o zmodyfikowanych własnościach powierzchniowych. Nawet, jeśli warstwy przypowierzchniowe tych materiałów mają grubość tylko kilku nanometrów.

Od techniki analitycznej przydatnej w analizach powierzchni wymaga się bardzo dużej czułości, selektywności oraz wiarygodnego określenia, które składowe są rzeczywiście powierzchniowymi. Dodatkowe wymagania to określenie stanu chemicznego pierwiastków i ich wzajemnych proporcji, poznanie składu chemicznego w funkcji głębokości, a jeśli dany materiał występuje na powierzchni w postaci cienkiej warstwy (<100 nm), to określenie, jaka jest jej grubość i czy jednorodny jest jej skład w całej grubości warstwy.

Na wszystkie te pytania, technika rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów(XPS) jest w stanie udzielić odpowiedzi. XPS nie należy jednak do rutynowych metod analitycznych. Każdy materiał wymaga indywidualnego podejścia w procedurach właściwego przygotowania do badań, analiz i rejestracji widm XPS, a przede wszystkim w ich interpretacji.

Treścią monografii są selektywnie wybrane wyniki badań XPS wykonywanych wyłącznie przeze mnie w latach 2000-2013. Ich tematyka pokrywa się z profilem naukowo-badawczym Zakładu Zaawansowanych Technologii Materiałowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, na wyposażeniu którego jest zestaw aparaturowy XPS/AES/UHV firmy SPECS. Aparatura ta, zakupiona w roku 2000 była do niedawna unikatową we wrocławskim środowisku naukowym. Uczestniczyłem przy jej zakupie i opiekuję się nią i wykorzystuję do prowadzenia badań do dnia dzisiejszego.

Przedstawione w monografii wyniki badań zostały wcześniej opublikowane w renomowanych czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. Jakość tych publikacji, w mojej ocenie, w zauważalnym stopniu związana była z wkładem jaki wniosły badania XPS. Wyniki badań, a przede wszystkim pogłębiona ich interpretacja będąca moim udziałem wzbogaciły wiedzę o fizykochemii powierzchni badanych materiałów. Monografia zawiera wyniki jedynie badań XPS i ich interpretacje. Poznanie pełnego zakresu prac, w których technika

XPS była istotną częścią, wymaga sięgnięcia do każdorazowo cytowanych publikacji źródłowych, w których byłem współautorem. Jednocześnie w monografii przedstawiłem znacznie poszerzony materiał badawczy z zakresu XPS, którego ze względu na ograniczenia objętościowe nie dołączałem do publikacji. Dodatkowe wyniki, ich interpretacje, a czasem nowe warianty interpretacji, w mojej ocenie, pozwalają lepiej zrozumieć metodykę badań XPS, poznać szerzej możliwości XPS a także zalety i wady tej techniki.

Głównym celem naukowym monografii jest zaprezentowanie użyteczności techniki XPS w moich autorskich interpretacjach w wybranych obszarach badawczych katalizy hetero- i homogenicznej, technologii nowych materiałów polimerowych oraz powłok ochronnych.

Dodatkowym celem monografii jest popularyzacja techniki XPS w badaniach różnorodnych materiałów, bowiem zbiorczych opracowań polskojęzycznych jest wciąż mało. Mam nadzieję, że monografia pt. „Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów w badaniach materiałów. Wybrane przykłady zastosowań” z pozytkiem, częściowo wypełni tę lukę.

We wstępie do części badawczej monografii zawarłem podstawowe informacje dotyczące techniki XPS oraz stosowanej aparatury. W dalszej części przedstawiłem przykłady obrazujące możliwości poznawcze, jakie stwarza zastosowanie metody XPS do badań powierzchni katalizatorów, materiałów polimerowych, powłok ochronnych ceramicznych i metalicznych, warstw konwersyjnych oraz procesów korozji. Każdy rozdział monografii stanowi niezależną część badawczą. Specyfikę badawczą każdej z badanych grup materiałów poprzedziłem wprowadzeniem mającym ułatwić czytelnikowi zrozumienie poruszanych tam zagadnień oraz znaczenia uzyskanych wyników.

- W części dotyczącej katalizy przedstawiłem przykłady zastosowań XPS w modelowaniu katalizatorów, czyli powiązaniu struktury ich powierzchni z aktywnością katalityczną, oraz w ocenie przyczyn dezaktywacji katalizatorów.
- Wykorzystując dużą czułość powierzchniową XPS oraz brak destrukcji badanego materiału, wykazałem użyteczność rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów w badaniach powierzchni materiałów polimerowych modyfikowanych plazmą. Przedyskutowałem problem niepewności w identyfikacji grup funkcyjnych o zbliżonych energiach wiązań.
- W ostatniej części monografii przedstawiłem wyniki badań XPS z zakresu ochrony powierzchni metali przed korozją elektrochemiczną oraz wysokotemperaturową. XPS wykorzystywałem do identyfikacji warstw pasywnych, do określania składu chemicznego

nakładanych powłok ochronnych, do śledzenia procesów tworzenia warstw konwersyjnych, jak również procesów korozyjnych, zwłaszcza w ich początkowej fazie.

W swoich badaniach technikę XPS łączyłem z kontrolowanym rozpylaniem jonowym (Ar^+), co umożliwiło określanie składu chemicznego w tzw. profilu głębokościowym. Wynikające z badań XPS wnioski ściśle skorelowałem z właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi, a także z wynikami innych badań zamieszczonych w publikacjach źródłowych. Przedstawione wyniki krytycznie skonfrontowałem z dostępnymi danymi literaturowymi

Starzenie i dezaktywacja katalizatorów stanowią poważny problem w katalizie przemysłowej. Za typowe przyczyny dezaktywacji uważa się „zatrucie” fazy aktywnej oraz istotne zmniejszenie powierzchni aktywnej katalizatora, np. w wyniku jej spieczenia. Na powierzchni zewnętrznej katalizatora mogą przebiegać także inne procesy bezpośrednio wpływające na jego aktywność. Zastosowanie „czułych” powierzchniowo metod analitycznych, a do takich zalicza się XPS, pozwoliło prześledzić proces starzenia aktywnej powierzchni katalizatora. Proces taki zilustrowałem na przykładzie katalizatora żelazowego w reakcjach alkilacji. Szczegółowe analizy XPS powierzchni katalizatorów świeżych, pracujących aktywnych oraz nieaktywnych wskazały, że bezpośrednią przyczyną dezaktywacji katalizatora były zmiany w rozkładzie stopni utlenienia żelaza powiązane z temperaturą pracy katalizatora. Badania XPS wykazały, że po podniesieniu temperatury pracy katalizatora z 355°C do 410°C wzrósł stosunek $\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}$ z 1,7 dla świeżego katalizatora do 2,7 dla nieaktywnego. Co więcej, wskazano, że nieaktywne żelazo Fe(II) występuje w postaci krzemianu $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, natomiast w aktywnej postaci Fe(III) jako Fe_2O_3 .

XPS wykorzystywałem do szczegółowej charakterystyki składu chemicznego powierzchni nowych katalizatorów stosowanych w syntezach organicznych. Wspólną cechą badanych katalizatorów było to, że pracowały w fazie ciekłej i zanim trafiły do warunków ultra wysokiej próżni (UHV) w komorze XPS, poddawano je złożonej obróbce przemywania, filtracji i suszenia, przez co stan ich powierzchni analizowanej w postaci „jak otrzymano” odbiegał od postaci występującej in situ w reaktorze. Badana powierzchnia zawierała więcej składników, w tym dodatkowych wiązań chemicznych. Utrudniało to interpretację widm – wymagało uwzględnienia wpływu zmian warunków otoczenia w trakcie przygotowywania katalizatorów do badań XPS. Ostatecznie dekonwolucja widm Pd 3d potwierdziła występowanie palladu w postaci metalicznej w badanych koloidalnych katalizatorach Pd-PVP. Z kolei badania XPS powierzchni tych samych katalizatorów Pd-PVP po reakcji Hecka

przyczyniły się do wyjaśnienia roli, jaką odgrywają w niej sole amoniowe, np. w obecności $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ w środowisku reakcji na powierzchni Pd-PVP powstawały kompleksy $[\text{Pd}(\text{Ph})\text{Br}_3]^{2-}$ i/lub $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ jako katalizatory reakcji. Uzyskane energie wiązań Pd 3d w tych kompleksach nie były wcześniej opisywane w literaturze, poparałem je własnymi widmami odpowiednich wzorców.

Analizy ilościowe XPS oraz oszacowane energie wiązań Pd 3d, N 1s i Cl 2p ułatwiły poznanie struktury nowego katalizatora, aktywnego w reakcji Suzuki-Miyamura. Potwierdziły trwałą immobilizację Pd na powierzchni polimeru polisiloksanowego, a pogłębione interpretacje widm potwierdziły związanie Pd z dwoma atomami azotu z grupy imidazolowej oraz z dwoma atomami chloru. Oszacowane energie wiązań w tym katalizatorze nie były wcześniej opisane w literaturze. Identyfikację wiązań poparto analizami podobnego kompleksu $[(\text{mim})_3\text{PdCl}]\text{Cl}$ użytego jako wzorec. Za pomocą XPS wykazałem postępującą redukcję Pd(II) do Pd(0) w środowisku reakcji Suzuki-Miyamura. Pośrednim wnioskiem z badań XPS było stwierdzenie, że aktywnym w reakcji Suzuki-Miyamura był Pd(0).

Za pomocą techniki XPS zbadałem wpływ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ oraz PdCl_2 jako prekursorów związków Pd(II) na strukturę powierzchniową polimerowego nośnika – metakrylanu glicydyłu modyfikowanego cyklohexyldiaminą (GMA-CHDA) oraz na stopień redukcji Pd(II) do Pd(0) w środowisku reakcji. Opierając się na doświadczeniu oraz stosując metodę prób i błędów i wykorzystując własne widma znanych kompleksów Pd, określiłem po raz pierwszy energie wiązań Pd 3d, N 1s oraz Cl 2p w nowo otrzymanym katalizatorze, co ułatwiło zdefiniowanie jego struktury. Dekonwolucja widm Pd potwierdziła obecność wiązania palladu z azotem zarówno przed reakcją, jak i po reakcji, ale wykazałem także, że w środowisku reakcji $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ łatwiej redukował się do Pd(0) niż PdCl_2 , a redukcja spowodowana była obecnością glikolu etylenowego. Również badania XPS pozwoliły wykazać większą dyspersję cząstek Pd na powierzchni polimeru z prekursorem $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ niż PdCl_2 . Trudnością w interpretacji widm Pd 3d była obecność tlenu powierzchniowego zwiazanego z palladem w postaci PdO.

Dużym wyzwaniem badawczym była charakterystyka powierzchni nowych katalizatorów preparowanych z kompleksów rodu immobilizowanych na krzemionce. Trudności, jakie należało pokonać na wstępie, polegały na doborze właściwych parametrów analiz XPS gwarantujących wysoką jakość widm, co nie było łatwe wobec bardzo małych ilości Rh w katalizatorze (ok. 0,5 % at.) i jednocześnie wysoce prawdopodobnej fotoredukcji Rh(I) do Rh(0) w trakcie analiz. Akceptowalny stosunek sygnał:szum uzyskałem, stosując wiązkę fotonów o mocy 120 W przy analizach wysokorozdzielczych oraz nie przekraczając

całkowitego czasu 3 min detekcji widma Rh 3d. W ten sposób stwierdziłem, że rod występował we wszystkich wytworzonych kompleksach na (+1) stopniu utlenienia. Ważną informacją uzyskaną na podstawie badań XPS było oszacowanie stosunków atomowych Rh/P w preparowanych katalizatorach, które dokładnie odpowiadały stechiometrycznym stosunkom w wyjściowych kompleksach $[\text{Rh}(\text{O}-\{\text{SiO}_2\}\{\text{HO}-\{\text{SiO}_2\})\text{(CO)}(\text{P}-\{\text{SiO}_2\})]$ i $[\text{Rh}(\text{O}-\{\text{SiO}_2\}\{\text{HO}-\{\text{SiO}_2\})\text{(P}-\{\text{SiO}_2\})_2]$. Oszacowane energie wiązań Rh 3d oraz P 2p porównałem z energiami uzyskanymi z widm dla wytypowanych próbek odniesienia. Badania XPS ostatecznie potwierdziły otrzymanie założonej wcześniej struktury katalitycznego kompleksu rodu, a uzyskane energie wiązań pozwoliły kontynuować badania nad podobnymi kompleksami Rh.

Określenie skuteczności nanoszenia kompleksów rodu: $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ i $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ na nanoproszki nośników $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, odporności na ich wymywanie oraz stabilności składu powierzchniowego było celem badań XPS, których wyniki przedstawiłem w rozdz. 3.7. monografii: *”Charakterystyka kompleksów rodu immobilizowanych na nośnikach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ jako katalizatorów reakcji izomeryzacji i hydroformylowania 1-heksenu”* Na ich podstawie wyjaśniłem także obserwowane różnice w aktywnościach katalizatorów w zależności od typu kompleksu oraz metody preparatyki nośnika. W fazie wstępnej badań scharakteryzowałem stosowany nośnik $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ otrzymywany metodą zol-żel. Energię wiązania Al 2p 74,0 eV przypisałem obecności glinu w postaci pseudoboemitu, chociaż nie jest to interpretacja rozstrzygająca wobec niewielkich różnic w energiach wiązań pomiędzy poszczególnymi odmianami alotropowymi tlenku glinu. Interpretację tę w pełni potwierdziły analizy XRD. Z kolei fazy cyrkonowej w analizach XRD w ogóle nie zaobserwowano. Dowodem na obecność cyrkonu w nośniku były dopiero wyniki analiz XPS. Energię wiązania 182,2 eV dla Zr 3d przypisałem ZrO_2 , co było zgodne z oczekiwaniem, a brak refleksów pochodzących od Zr w widmie XRD mógł oznaczać bardzo dobre zdyspergowanie ZrO_2 w sieci Al_2O_3 . Wniosek ten wynikał bezpośrednio z analiz XPS, bowiem obliczony stosunek atomowy Zr:Al wynosił 0,08 i był bardzo bliski nominalnemu 0,1. Podstawowe zadania stawiane przed XPS zostały osiągnięte. Ponadto zróżnicowałem efektywność obsadzenia kompleksami rodu, $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ oraz $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$, liofilizowanego żelu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (nośnik A) oraz suszonego żelu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (nośnik B), stwierdzając, że ten pierwszy znacznie lepiej pokrywał zarówno nośnik A, jak i B. Ocena stosunków Rh:Zr w katalizatorze $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{A}$ oraz $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{B}$ pozwoliła sformułować kolejny wniosek: kompleksy $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ są lepiej zdyspergowane na nośniku A, co oznacza bardziej rozwiniętą powierzchnię fazy aktywnej i tłumaczy wyższą

aktywność katalizatora $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{A}$. Porównując stosunki atomowe Rh:Zr oraz dodatkowo Rh:Al przed reakcją i po reakcji izomeryzacji i hydroformylowania 1-heksenu, wykazałem brak wymywania rodu z katalizatora $\text{Rh}(\text{CO})_2^+/\text{A}$ w środowisku reakcji. Wykazałem również trwałość wiązań Rh 3d w kompleksie $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ w środowisku reakcji w atmosferze H_2+CO .

Pracy katalizatorów zawsze towarzyszy postępująca dezaktywacja, często związana ze spiekaniem fazy aktywnej oraz odkładaniem się na ich powierzchni związków węgla. W wielu przypadkach jego pierwotną aktywność przywraca regeneracja oparta na obróbce cieplnej katalizatora w obecności tlenu. Te zagadnienia były tematem moich badań XPS powierzchni „spieczonych” katalizatora $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utlenianego w szerokim przedziale temperatur 20-800°C. Na ich podstawie stwierdziłem, że ren w „spieczonym” katalizatorze $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ redukowanym w atmosferze wodoru w 800°C i pozostawionym na powietrzu w przeważającej części miał postać metaliczną. Oszacowane na podstawie XPS rozmiary cząstek Re na nośniku Al_2O_3 o wielkości ok. 5-7 nm w przypadku katalizatora 10,4% $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i ok. 4 nm w przypadku 1,04% $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pokrywały się z wynikami z analiz TEM. Na powierzchni cząstek Re^0 stwierdziłem obecność różnorodnych tlenków renu. Mniejszy udział Re^0 w katalizatorze 1,04% $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wynikał z większej dyspersji cząstek Re w porównaniu z katalizatorem o większej zawartości tego pierwiastka – 10,4% $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Wskazywał także na silne powinowactwo wysoce zdyspergowanego renu do tlenu. Duża dyspersja cząstek Re w katalizatorze 1,04% Re tłumaczy ich praktyczną niewykrywalność w analizach TEM. Analizy XPS pozostawały jedynymi dającymi w miarę kompletny obraz składu powierzchni tych katalizatorów.

Podniesienie temperatury utleniania katalizatora do 150°C sprzyjało powstawaniu Re na wyższych stopniach utlenienia z jednoczesnym zmniejszeniem udziału Re^0 . Zmniejszenie udziału Re^0 widoczne było zwłaszcza w katalizatorze z mniejszą zawartością renu (z 60 do zaledwie 2% Re^0). Utlenianiu towarzyszyło 2-4-krotne zwiększenie stosunku $(\text{Re}:\text{Al})_{\text{pow}}$ w porównaniu ze stanem wyjściowym, co powiązałem ze wzrostem dyspersji Re na powierzchni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Wzrost dyspersji był możliwy ze względu na mobilność powierzchniową cząstek Re_2O_7 , który już w 150°C w stanie czystym staje się lotny. W 300°C nie obserwuje się już renu metalicznego w obydwu katalizatorach. Tym razem to w katalizatorze 10,4% Re zaobserwowano wyższy udział Re^{+7} (78%) niż w katalizatorze 1,04% Re. Wy tłumaczono to silniejszymi oddziaływaniami mniejszych, częściowo utlenionych cząstek Re w katalizatorze z niższą zawartością renu (1,04% Re) z nośnikiem, które hamują dalsze utlenianie renu.

Wnioski te poparto wynikami badań ramanowskich. W 500°C i w wyższych temperaturach jedyną fazą jest Re^{+7} , chociaż interpretacja widm Ramana pozwala założyć istnienie monomeru ReO_4 . W widmie XPS obserwuje się poszerzenie szerokości połówkowej piku $\text{Re } 4f_{7/2}$, które również może świadczyć o większej różnorodności otoczenia jonu Re . Bezpośredniego dowodu na obecność Re^{+8} XPS nie dostarczył ze względu na zbyt małą różnicę w energiach wiązania $\text{Re } 4f$ pomiędzy Re_2O_7 a ReO_4 . Utlenianiu katalizatora w temperaturach najwyższych (do 800°C) nie towarzyszył spadek stosunku $(\text{Re}:\text{Al})_{\text{pow.}}$. Dowodzi to jednoznacznie braku strat renu jak i jego aglomeracji.

Dużym wyzwaniem obliczeniowym jest właściwa dekonwolucja widm $\text{Ru } 3d$ przy określaniu stopni utlenienia Ru ze względu na nakładanie się z widmem $\text{C } 1s$, asymetrię pików $\text{Ru } 3d$ dla $\text{Ru}(0)$, oraz RuO_2 . Trudności te potęgują różne szerokości połówkowe pików pochodzących od rutenu metalicznego i tlenkowego, a także pomiędzy pikami w dublecie $3d_{5/2}$ i $3d_{3/2}$. Z problemem tym zmierzyłem się, badając nowy katalizator $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ otrzymany niekonwencjonalną techniką mikrofalową o potwierdzonej bardzo wysokiej aktywności w testowej reakcji utleniania propanu, osiągającej 100% konwersję w umiarkowanie niskich temperaturach poniżej 200°C. Węgiel to typowe zanieczyszczenie powierzchniowe we wszystkich analizach XPS, ale również składowa wynikająca z preparatyki katalizatora. Położenie piku $\text{C } 1s$ we wszystkich widmach $\text{Ru } 3d$ wyznaczono, posługując się wewnętrznym wzorcem $\text{Al } 2p$ pochodzącym z nośnika. Parametry asymetrii pików $\text{Ru } 3d$, a także wzajemnych relacji ich szerokości połówkowych uzyskano na podstawie widm własnych wzorców $\text{Ru}(0)$ i Ru(IV) . Badania XPS potwierdziły nanometryczne rozmiary cząstek rutenu w katalizatorze 4,9% $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w przedziale temperatury 20-300°C. Ich wielkość decydowała o wysokim rozwinięciu powierzchni aktywnej rutenu, a to z kolei – o wysokiej aktywności katalizatora. Wielkość cząstek ok. 1 nm, obliczona na podstawie modelu Kuipersa, nie zmieniała się w przedziale temperatury 20-200°C. Warto odnotować, że wielkości cząstek Ru oszacowywano na podstawie własnych uproszczonych obliczeń, wykorzystując modele Kerkhofa-Moulijna (dla porowatych katalizatorów heterogenicznych o homogenicznej strukturze) oraz Kuipersa (uwzględniając zróżnicowanie geometrii nośnika i fazy zaadsorbowanej). Według oceny autora efektywna powierzchnia czynna Ru jest jeszcze większa, niż wynikałoby to z jego ilości osadzonej na nośniku. Cząstki Ru osadzały się bowiem jedynie na zewnętrznej powierzchni nośnika. Opierając się na oszacowaniach wielkości cząstek Ru i wartościach średnich dróg swobodnych (IMFP), skorygowano obliczone udziały Ru metalicznego oraz tlenkowego na

powierzchni katalizatora. Analizując próbki w postaci „jak otrzymano”, wykazano, że w temperaturze pokojowej Ru występuje w postaci metalicznej, jedynie z otoczką naturalnego tlenku RuO_2 . W miarę wzrostu temperatury utleniania udział Ru^0 malał na rzecz RuO_2 . W zakresie temperatury od 150 do 200°C współistniały zarówno faza metaliczna, jak i tlenkowa. Prawdopodobnie obserwowane znaczne poszerzenie z 1,22 do 1,74 eV szerokości połówkowej piku tlenkowego $\text{Ru } 3d_{5/2}$ związane było z pojawieniem się tlenków niestechiometrycznych. O wzroście zdefektowania powierzchni RuO_2 świadczyło również wykrycie Ru^{+6} w postaci RuO_3 . Obecność klasterów Ru_xO_y wskazano jako drugi decydujący czynnik o wysokiej aktywności katalizatora rutenowego otrzymywanego metodą mikrofalową. Powyżej 300°C na powierzchni nośnika występowała już tylko faza tlenkowa. Zaobserwowano jednocześnie aglomerację cząstek Ru. Dla porównania wykonane niezależnie analizy XRD nie wykazały obecności krystalicznych postaci Ru^0 w całym zakresie temperatury (20-400°C), a także RuO_2 (do 250°C) na powierzchni katalizatora. Analizy XRD wykazały skokowe pojawienie się krystalitów RuO_2 w 275°C o rozmiarze 11-20 nm. Można jednak przypuszczać, że wyniki analiz XRD nie były reprezentatywne, gdyż nie wykrywano przeważającej postaci amorficznego RuO_2 .

Katalizatory monolityczne na nośnikach z folii metalicznych stanowią złożoną „kanapkową” strukturę, na którą składają się faza aktywna, ceramiczna warstwa pośrednia oraz podłoże metaliczne. Oprócz tradycyjnych funkcji katalitycznych katalizatory monolityczne na nośnikach metalicznych muszą spełniać również kryteria odporności mechanicznej i termicznej związane z trwałością łączenia ceramiki i metalu. Technikę XPS wykorzystywałem na różnych etapach procesu wytwarzania optymalnych katalizatorów palladowych na nośniku FeCrAl z ceramiczną warstwą pośrednią $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modyfikowaną SiO_2 , La_2O_3 lub ZrSiO_4 . Aktywność tych katalizatorów testowano w reakcji spalania metanu. Realizacja postawionych celów za pomocą techniki XPS polegała na badaniu powierzchni katalizatorów w trakcie ich preparatyki, przed reakcją spalania metanu i po tej reakcji, na badaniu katalizatorów aktywnych i dezaktywowanych. Wykonane badania XPS oraz ich interpretacja z użyciem modelu szacującego wielkości cząstek fazy aktywnej na nośnikach o rozwiniętej powierzchni właściwej wykazały, że na wszystkich powierzchniach badanych katalizatorów pallad był bardzo dobrze zdyspergowany o rozmiarach cząstek ok. 3-4 nm. Dużym zakłóceniem obliczeniowym mającym wpływ na interpretację wyników badań XPS było znaczne wzbogacenie powierzchni zewnętrznej nośnika w pallad w porównaniu ze składem objętościowym, co oznaczało niehomogeniczność składu analizowanej warstwy. Obserwowane wzbogacenie w powierzchniowy pallad rosło w początkowym okresie pracy

katalizatorów, w którym jednocześnie malały rozmiary jego krystalitów. Przesłanki te wyjaśniały rosnącą aktywność katalizatorów w pierwszych kilkudziesięciu godzinach ich pracy. Aktywną fazą był PdO. W ekstremalnie wysokich temperaturach PdO transformował do metalicznego palladu z jednoczesną aglomeracją cząstek Pd na powierzchni. Dla oszacowania ich wielkości wykorzystałem tym razem model dla nośników o małej powierzchni właściwej. Największe cząstki (170 nm) i jednocześnie najmniejszy stosunek Pd:Al = 0,028 zarejestrowano dla nośnika z czystego Al₂O₃. Korzystniejsze, mniejsze aglomeraty (90 nm) obserwowano w przypadku nośników modyfikowanych ZrSiO₄ oraz SiO₂. Rozmiary cząstek Pd oszacowane na podstawie XRD były większe. Obydwie metody obarczone są błędem. W przypadku XRD przy wielkościach analizowanych cząstek rzędu pojedynczych nanometrów istnieje obawa, że część z nich jest niewidoczna, tworząc amorficzną fazę.

Technikę XPS szeroko wykorzystywałem w badaniach materiałów perowskitowych, które prowadzono w Zakładzie Zaawansowanych Technologii Materiałowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (dawniej Zakład Inżynierii Powierzchni, Katalizy i Korozji). Perowskity syntezowano w celu otrzymania nowych katalizatorów monolitycznych na nośnikach metalicznych o strukturze plastra miodu. W strukturę wyjściowego perowskitu LaMnO₃ lub LaCoO₃ podstawiano metale szlachetne Pd oraz Ag. Za pomocą XPS powiązałem własności katalityczne nowych materiałów z ich składem powierzchniowym i procesami zachodzącymi na tych powierzchniach w trakcie pracy katalizatora. XPS nie jest techniką właściwą do rozstrzygnięcia o strukturze materiału perowskitowego – do tego celu wykorzystywano badania XRD. Wyniki badań XRD nie korelowały jednak bezpośrednio z obserwowaną aktywnością, selektywnością oraz trwałością perowskitów jako katalizatorów, a ponieważ heterogeniczne reakcje katalityczne przebiegają jedynie na zewnętrznej powierzchni katalizatora, naturalne było wykorzystanie techniki XPS. Cechą wspólną wszystkich badanych materiałów była znaczna rozbieżność pomiędzy składem powierzchniowym (obliczanym na podstawie XPS) a składem objętościowym wynikającym z preparatyki oraz widm XRD. Dopiero szczegółowe analizy i interpretacje widm XPS rejestrowane dla różnych faz badanych powierzchni (świeży katalizator, pracujący aktywny, starzony itp.) pozwoliły mi powiązać obserwowane własności katalityczne otrzymanych materiałów z ich powierzchniowym składem oraz wiązaniami chemicznymi.

W perowskitach LaMnO₃ z podstawianym Pd w miejsce La lub Mn ilość palladu rejestrowanego za pomocą XPS na powierzchni katalizatora zależała od temperatury

kalcytacji. Najmniej palladu powierzchniowego było na powierzchniach katalizatorów kalcytinowanych w najniższej temperaturze (650°C). Katalizatory te były również najmniej aktywne. Podniesienie temperatury kalcytacji do 800°C wpłynęło na wzrost powierzchniowego stosunku Pd/La i skutkowało znacznym wzrostem aktywności katalizatora. W przypadku $\text{LaMn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$ wzrost stosunku Pd/La był 8-krotny, a w przypadku $\text{La}_{1-x}\text{Pd}_x\text{MnO}_3$ 4-krotny. Spadek aktywności katalizatorów kalcytinowanych w 850°C powiązałem z aglomeracją cząstek Pd uwidoczną spadkiem stosunku Pd/(La+Mn+Pd) w obydwu typach perowskitów. Aglomeracja ta była znacząco niższa niż w przypadku katalizatora nośnikowego Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, co tłumaczy wyższą odporność temperaturową katalizatorów perowskitowych LaMnO_3 z podstawianym Pd w porównaniu z nośnikami tradycyjnie impregnowanymi palladem. Interesujące było wyjaśnienie przyczyn wyższej aktywności katalizatorów z podstawionym La niż z podstawionym Mn, mimo że sumaryczna ilość palladu wyrażona stosunkiem Pd/(La+Mn+Pd) była dla tego drugiego katalizatora wyższa. Wykazałem, że stosunek Mn/La oraz Mn/(La+Mn+Pd) był dwukrotnie wyższy w $\text{La}_{1-x}\text{Pd}_x\text{MnO}_3$ niż w $\text{LaMn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$, wykazałem również, że mangan na powierzchni obydwu perowskitów łatwo redukował się (odwracalnie) w warunkach UHV, co wyjaśniało jego aktywność katalityczną. W widmie $\text{LaMn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$ zaobserwowałem dodatkową składową Pd^{+2} , którą przypisałem „międzykrystalicznemu” Pd. Nie udało się natomiast stwierdzić, czy był on równie aktywny jak PdO.

Jak wynikało z badań XPS skład i charakterystyka wiązań chemicznych na powierzchni perowskitów LaMnO_3 podstawianych w miejsce lantanu srebrem zmieniały się w funkcji czasu pracy katalizatorów, co miało decydujący wpływ na ich aktywność w reakcji spalania metanu. Ich wysoka aktywność w początkowej fazie wynikała z dużej powierzchniowej koncentracji jonów Ag^+ w stosunku do Ag^0 . Wykorzystując widma wzorcowe, stwierdziłem obecność aktywnego Ag_2O na powierzchni katalizatora, a tym samym nie potwierdziłem wykształcenia się perowskitu $\text{La}_x\text{Ag}_{1-x}\text{MnO}_3$ zwłaszcza że i powierzchniowe stosunki atomów Ag/La były niższe od zakładanych. Po 20 godz. pracy katalizatora nie obserwowałem już w widmach XPS powierzchniowego Ag_2O . W tym czasie zwiększył się udział metalicznego Ag, który – jak się uważa – jest mniej aktywny niż Ag^+ w Ag_2O czy w $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$. Jednocześnie obniżył się stosunek $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Proces ten trwał do 50 godzin, w trakcie którego katalizator tracił swoją początkową wysoką aktywność. Kontynuując utlenianie metanu ($t > 90$ godz.), stwierdziłem ponowne utlenienie srebra. Zwiększenie udziału Ag^+ skutkowało wzrostem stosunku $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ w perowskicie. Struktura ta pozostawała stabilna podczas pracy katalizatora w 750°C. Dzięki XPS wyjaśniłem również przyczyny dezaktywacji

katalizatora, do której doszło po 24 godz. pracy w podwyższonej do 900°C temperaturze. Stwierdziłem wysegregowanie Ag z objętości perowskitu i aglomerację w postaci dużych cząstek do nieaktywnego Ag⁰ (stosunek Ag:La<0,01 i Ag:Mn<0,01).

Bardzo wyraźne różnice pomiędzy składem powierzchniowym (XPS) a nominalnym stechiometrycznym (objętościowym) wykazałem również w przypadku perowskitu LaCoO₃ modyfikowanego srebrem i palladem. Na powierzchniach świeżych katalizatorów występował bardzo duży niedobór kobaltu. Na powierzchni katalizatora o nominalnym składzie La_{0,9}Ag_{0,1}CoO₃ w ogóle nie wykrywałem Co, natomiast w La_{0,92}Pd_{0,08}CoO₃ stosunek Co/La wynosił tylko 0,02. Tymczasem stosunek Ag/La był niespodziewanie wysoki i wynosił 0,89, co stanowiło 8-krotność wartości stechiometrycznej (Ag/La=0,11). Położenie maksimum pików Ag 3d wskazywało na zdecydowaną przewagę fazy metalicznej. Analizy XRD nie wykazały jednak śladów Ag⁰, co mogło oznaczać, że srebro tworzy fazę rozproszoną na powierzchni znacznie większych ziaren LaCoO₃. Te przypuszczenia potwierdziły analizy XPS, podczas których wykonałem profil głębokościowy zewnętrznej warstwy katalitycznej. Okazało się, że już poniżej kilku nanometrów w głąb analizowanych krystalitów stosunek Ag/La spadł do 0,07, a następnie ustabilizował się na poziomie 0,04-0,05. Wartości te były więc bliższe zakładanym dla całej objętości katalizatora. Zarejestrowane widmo wskazywało, że srebro objętościowe występuje w postaci jonu Ag⁺ wbudowanego w sieć krystaliczną perowskitu. W trakcie pracy katalizatora zmienił się skład jego zewnętrznej powierzchni. Po 500 godz. pracy ilość powierzchniowego Ag wyrażona stosunkiem Ag/La spadła do 0,115, a więc do wartości bliskiej stechiometrycznej, natomiast ilość srebra objętościowego pozostała bez zmian. Obok zmian ilościowych znamienne były zmiany jakościowe – srebro metaliczne przeszło w Ag⁺, co wyjaśniało zachowanie wysokiej aktywności katalizatora mimo spadku bezwzględnej zawartości Ag powierzchniowego. Wykazałem również wbudowanie srebra w strukturę perowskitu, co zapobiegło jego aglomeracji.

W odróżnieniu od wysokiego stosunku Ag/La na powierzchni świeżego La_{0,9}Ag_{0,1}CoO₃ analogiczny stosunek Pd/La w La_{0,92}Pd_{0,08}CoO₃ stanowił tylko 1/8 zakładanej wartości stechiometrycznej i wynosił 0,01. Energia wiązania Pd 3d wskazuje na obecność PdO. W trakcie pracy w reaktorze stosunek Pd/La wzrósł ok. trzykrotnie, jednak nie przełożyło się to na wzrost aktywności katalizatora. Nie wyjaśniono jednoznacznie przyczyn tego zjawiska. Na gruncie XPS przedstawiłem dwie interpretacje. Pierwsza to wzrost średniego stopnia utlenienia palladu z Pd²⁺ do Pd⁴⁺, który jest formą nieaktywną, co uwidoczni przesunięcie widma Pd 3d w stronę wyższych energii. Druga to wbudowanie się Pd w strukturę

perowskitu, z zachowaniem stopnia utlenienia Pd²⁺. Obydwie interpretacje wynikały z przesunięcia energii wiązania Pd 3d w stronę wyższych wartości. Za tą drugą przemawiałby fakt, iż nie zaobserwowałem redukcji Pd²⁺ do Pd⁰ w dłuższym okresie, co wynikałoby z immobilizacji Pd w sieci perowskitowej.

Ważną częścią monografii jest wykorzystywanie techniki XPS w badaniach materiałów polimerowych. Cykl publikacji naukowych dotyczących wykorzystania polimerów funkcjonalnych w procesach separacyjnych, w tym modyfikacji membran polisulfonowych (PSU) oraz poli(tlenku fenylenu) (PPO) w plazmie różnych związków azotowych oraz argonu, został wyróżniony nagrodą zespołową Ministra Edukacji Narodowej i Sportu (2003). W mojej ocenie wyniki badań XPS, których byłem Autorem, zawarte w tych publikacjach stanowiły istotny wkład w wyjaśnienie procesów zachodzących na powierzchni modyfikowanych polimerów. Rola XPS w obszarze badań powierzchni tych materiałów związana jest głównie z dużą czułością powierzchniową metody oraz możliwością analiz polimerów bez specjalnego przygotowania próbek, co jest szczególnie istotne wobec dużej wrażliwości polimerów na obróbkę mechaniczną i termiczną. W przypadku membran polimerowych z założenia plazmę wykorzystuje się do zmian własności fizykochemicznych polimeru jedynie w warstwie przypowierzchniowej (do kilkudziesięciu nm) bez naruszenia właściwości objętościowych. Dlatego też technika XPS uważana za niedestrukcyjną jest kluczową techniką badawczą modyfikowanych plazmą powierzchni polimerów.

Plazma, jako mieszanina wysoce reaktywnych cząstek, reaguje z powierzchnią polimeru, tworząc równie aktywne rodniki, które – wzajemnie ze sobą reagując – tworzą nowe grupy funkcyjne. Część z tych rodników pozostaje na powierzchni po obróbce plazmą, reagując np. z tlenem z powietrza, co utrudnia interpretację procesów zachodzących w komorze plazmowej. Wyniki reakcji z udziałem plazmy są często nieprzewidywalne i niepowtarzalne, co przenosi się na widma XPS. Z tej przyczyny formułowanie końcowych wniosków wymaga zawsze wspólnej pracy specjalistów z różnych dziedzin. Interpretacje tego typu widm XPS nie są jednoznaczne. Ze względu na wielokierunkowość przebiegających reakcji i dużą liczbę potencjalnych produktów z jednej strony oraz nieznaczne różnice w energiach wiązań (C 1s, O 1s, N 1s) pomiędzy nimi z drugiej strony często widma XPS rozkłada się nie ze względu na pojedyncze wiązania, ale grupy wiązań o zbliżonych energiach. Dlatego każda dekonwolucja ściśle zależy od przyjętych założeń. Przykładem może być dekonwolucja widm C 1s dla powierzchni politlenku fenylenu (PPO) modyfikowanego plazmą alliloaminową. Przedyskutowałem ją w 3 wariantach,

wykorzystując dostępne dane literaturowe oraz doświadczenie własne. W wariancie I wyodrębniłem 4 składowe o energiach: 284,5, 285,6, 286,6 oraz 287,8 eV przyporządkowanych odpowiednio wiązaniom C-C, C-N, C-O oraz $-C=O-NH$ i $O=C-NH$. W wariancie II widmo C 1s rozłożyłem na 3 składowe. Przy energii odniesienia C-C/CH 285,0 eV pozostałym wiązaniom przypisano: 286,2-286,8 eV (C-O, C-N, C=N, C≡N), 287,3-287,8 eV $-NH-C=O$ (amid), ok. 288,6 eV $-O=C-N-$ (imid). Wyniki XPS w postaci ilościowego oszacowania grup aminowych/iminowych immobilizowanych na powierzchni PPO skorelowano z koncentracją powierzchniową grup aminowych obliczoną inną metodą. Okazało się, że mimo mniejszej liczby składowych w całkowitym widmie C 1s korelacja wyników w wariancie II była lepsza. Współczynnik korelacji w wariancie I i II wyniósł odpowiednio 0,718 i 0,935. W III wariancie dekonwolucji ponownie wyodrębniłem 4 składowe: wiązanie C-N z przesunięciem $\Delta E=0,9$ eV w stosunku do wiązania C-C w łańcuchach alifatycznych (285,0 eV) dobranym eksperymentalnie na podstawie nowszych danych literaturowych, zgrupowanie wiązań (C=N, C≡N, C-O) z przesunięciem 1,7 eV oraz (NHC=O, C=O) z przesunięciem 3,0 eV. Uzyskano najwyższy współczynnik korelacji (0,944), a zaprezentowany dodatkowo III wariant dekonwolucji uwzględniał szersze spektrum wiązań.

W dużym uproszczeniu procesy przebiegające na powierzchniach polimerów z udziałem plazmy można podzielić na te, które prowadzą jedynie do modyfikacji istniejącej powierzchni przez przegrupowanie starych i utworzenie nowych wiązań, oraz te, których wynikiem jest cienka warstwa nowego materiału. W obydwu przypadkach technika XPS wykazuje swoją użyteczność. Na przykład, traktując plazmą amonową lub amonowo-argonową powierzchnię membrany polisulfonowej (PSU), uzyskano znaczący przyrost powierzchniowych grup azotowych. Jednocześnie obserwowano stałą zawartość siarki na powierzchni. Co więcej, nie uległy zmianie energie wiązań S 2p_{3/2} i S 2p_{1/2} wynoszące 167,95 i 169,15 eV, charakterystyczne dla grup sulfonowych. Wyniki te pozwoliły stwierdzić, że po obróbce w plazmie NH₃ oraz NH₃/Ar na powierzchni PSU nie osadziły się nowe warstwy, natomiast przegrupowaniom uległy istniejące wiązania węgla, tlenu, a także pojawiły się nowe, azotowe. Dla kontrastu na tej samej membranie PSU traktowanej plazmą n-butyloaminy (BuNH₂) lub alliloaminy (AllNH₂), z dodatkiem lub bez dodatku plazmy Ar, tworzyły się nowe warstwy. Ich skład zależał od parametrów i składu plazmy. Posługując się wartościami efektywnej drogi tłumienia (EAL) elektronów S 2p w PSU wyliczonymi z równań Cumpson & Seah, oszacowałem grubości tych warstw, które zmieniały się od 0,2 do 2,2 nm dla plazmy BuNH₂ i BuNH₂/Ar oraz od 2,5 do 5,8 nm dla plazmy AllNH₂ i

AllNH₂/Ar. Zróżnicowanie grubości naniesionych warstw nie dziwi, jeśli uwzględni się, że monomer zawierający podwójne wiązanie polimeryzuje łatwiej w plazmie niż jego nasycony odpowiednik. Dodatek argonu, który stabilizuje plazmę, także wpływał na wzrost grubości osadzonej warstwy, z tym że w połączeniu z plazmą BuNH₂ wzrastał udział grup aminowych, podczas gdy w mieszaninie z plazmą alliloaminy obserwowano jedynie zwiększenie zawartości grup amidowych oraz nitrylowych. Wyliczone wartości grubości nowych warstw polimerowych są jedynie szacunkowe, jednak w mojej ocenie XPS wydaje się jedyną techniką (niedestrukcyjną), która jest w stanie takie wartości oszacować.

W Zakładzie Zaawansowanych Technologii Materiałowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej prowadzone są badania z zakresu ochrony powierzchni metali przed korozją elektrochemiczną oraz wysokotemperaturową. W tym celu modyfikuje się je powłokami metalicznymi nanoszonymi elektrochemicznie lub ceramicznymi osadzonymi metodami zol-żel. W tych obszarach XPS okazał się techniką bardzo użyteczną. Wykorzystywano ją do identyfikacji warstw pasywnych, do określania składu chemicznego nakładanych powłok, do śledzenia procesów tworzenia warstw konwersyjnych, jak również procesów korozyjnych, zwłaszcza w ich początkowej fazie. W metalach i ich tlenkach średnie drogi swobodne elektronów (IMFP) o rejestrowanych w XPS energiach od 100 do 1000 eV mieszczą się w przedziale 1-3 nm, co pokrywa się z grubością typowej warstwy pasywnej. W przypadku analiz warstw grubszych technikę XPS łączyłem z trawieniem jonowym (Ar⁺). Aby maksymalnie skorelować parametry trawienia (energia wiązki, gęstość prądu wiązki Ar⁺, czas) ze strawioną głębokością, opracowałem własny model matematyczny, adekwatny do posiadanej aparatury, dla szerokiego zakresu szybkości trawienia od 0,3 do 4 nm/min w przeliczeniu na wzorcowy SiO₂/Si (RBD sputtering standard 1000Å). Model ten pozwalał na bardziej szczegółową interpretację wyników analiz XPS dla porównywanych powłok ochronnych w funkcji ich grubości.

Ilustracją złożoności badań XPS są interpretacje widm dla cerowych powłok konwersyjnych na aluminium wraz z ich późniejszym fosforanowaniem. Badania powierzchni metodą XPS obejmowały procesy przygotowania podłoża, elektrochemicznego nakładania warstwy cerowej, a następnie jej fosforanowania. Naniesioną powłokę stanowiły związki Ce(IV), przy czym rozróżniłem fazę CeO₂ od niekorzystnej z punktu widzenia zawartości wody Ce(OH)₄. Profilowanie głębokościowe wykazało jej konwersyjny charakter. Obok ceru w powłokę wbudowywał się również glin, który pochodził z roztworzonego i następnie reosadzonego na powierzchni podłoża aluminiowego. Stosunek Ce/Al w warstwie

konwersyjnej zmieniła się wraz z jej grubością w funkcji czasu osadzania. Warstwy leżące głębiej, tzn. bliżej podłoża, bogatsze są w glin, podczas gdy w warstwach zewnętrznych (bliżej powierzchni) dominuje cer. Potwierdziłem efektywność fosforanowania powłoki, tj. utworzenia fosforanu ceru niezawierającego powierzchniowej wody. W wyniku fosforanowania cer redukuje się z +4 na +3 stopień utlenienia. Efektywność procesu fosforanowania ceru określiłem na podstawie złożonych procedur dekonwolucji widm Ce 3d, wykorzystując w tym celu własne wzorcowe widma CeO₂ oraz CePO₄ i przyjęte na ich podstawie parametry dekonwolucji. Kompleksowość badań XPS umożliwiła optymalizację procesu fosforanowania i określenie parametrów dla całkowitej przemiany CeO₂+Ce(OH)₄ w CePO₄.

W kolejnej pracy wyniki badań XPS wykazały dużą skuteczność współosadzania molibdenu jako trzeciego składnika w powłokach cynkowo-niklowych oraz cynkowo-kobaltowych stosowanych do zabezpieczeń powierzchni stalowych przed korozją. XPS wykorzystałem do określenia składu chemicznego uzyskiwanych powłok trójskładnikowych Zn-Ni-Mo oraz Zn-Co-Mo. Określiłem również stopień utlenienia poszczególnych metali w przekroju uzyskanej powłoki. Dla pełniejszego poznania roli Mo w powłoce trójskładnikowej wykonałem porównawcze analizy powłok dwuskładnikowych Zn-Ni oraz Zn-Co uzyskiwanych w tych samych warunkach. Wykazałem, że powłoki Zn-Ni-Mo są bardziej jednorodne pod względem składu w analizowanym profilu głębokości niż powłoki Zn-Co-Mo, co wyrażają odpowiednie stosunki Mo:Zn oraz Ni:Zn i Co:Zn. W powłokach trójskładnikowych molibden występował głównie w postaci metalicznej (> 90%), natomiast w warstwie pasywnej wyłącznie w postaci utlenionej. Cynk w porównawczych powłokach dwuskładnikowych Zn-Ni oraz Zn-Co występował w postaci metalicznej (z wyjątkiem warstwy pasywnej), natomiast w powłokach trójskładnikowych stwierdziłem obecność zarówno formy metalicznej, jak i utlenionej – ZnO i Zn(OH)₂. Obecność Zn²⁺ w objętości badanych powłok trójskładnikowych powiązałem z niską wydajnością prądową procesu (40%) wynikającą z konkurencyjnego wydzielania dużych ilości wodoru, które powodują alkalizację roztworu w przypowierzchniowej strefie katodowej. Znajdujące się w tej strefie jony Zn²⁺ zostają wbudowane w strukturę powłoki. Ze względu na znane trudności w rozróżnianiu wiązań Zn²⁺ wykorzystywałem własne widma wzorców ZnO i Zn(OH)₂ o strukturze potwierdzonej analizami XRD, TPD, TPR. Nikiel oraz kobalt w badanych powłokach dwuskładnikowych występują niemal wyłącznie w postaci metalicznej, podobnie jak w powłokach trójskładnikowych. W przypadku tej ostatniej w ogóle nie zaobserwowałem

kobaltu w warstwie pasywnej. Nikiel w warstwach pasywnych występował zawsze w postaci Ni^{2+} .

Wykazałem, że wydłużając czas osadzania powłok ochronnych z kąpeli, otrzymuje się nie tylko powłoki grubsze, lecz także o zmiennym składzie chemicznym w profilu głębokości. Przykładem są powłoki ZnTiSi do ochrony antykorozyjnej stali węglowych. Celem badań XPS było poznanie dynamiki procesu tworzenia powłok, dlatego analizowałem ich skład w funkcji czasu osadzania, dodatkowo wykonując każdorazowo płytkie profile głębokościowe. Powłoki ochronne osadzano na podłożu cynkowym z kąpeli zawierającej: $TiCl_3$, H_2SiF_6 , H_2O_2 oraz kwas szczawiowy o ustalonym pH 2,5. Czas osadzania powłok mieścił się w przedziale 0-5 min. Badania XPS poszerzone o profile głębokościowe pozwoliły stwierdzić, że osadzane na podłożu cynkowym powłoki krzemowo-tytanowe mają charakter konwersyjny. Niezależnie od uzyskiwanej grubości powłoki, zawsze obecny był w niej cynk roztwarzany wcześniej z podłoża, a następnie re-osadzany. Skład chemiczny zewnętrznej powierzchni powłoki zależał od czasu osadzania powłoki konwersyjnej. Na przykład w przedziale czasu od 0 do 300 s dla danego, stałego początkowego składu kąpeli i warunków procesu osadzania obserwowano 30-krotny wzrost stosunku Si:Ti w składzie zewnętrznej powierzchni powłoki oraz 20-krotny wzrost stosunku Si:Zn. Grubości uzyskiwanych powłok nie były liniową funkcją czasu osadzania. Oszacowane grubości powłok wynosiły 3, 14, 35 i 100 nm dla czasów osadzania odpowiednio 1, 40, 80 i 300 s. Interpretując widma XPS w powłokach, zidentyfikowano: Zn_2SiO_4 / $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$, $ZnTiO_3$, ZnO , $Zn(OH)_2$, Zn^0 , wiązania Ti-O-Si oraz SiO_x o zróżnicowanych proporcjach. Zaproponowałem model dekonwolucji pozwalający ilościowo rozróżnić fazę Zn^0 od Zn^{2+} na podstawie widma $Zn L_3M_{45}M_{45}$. Wyniki analiz XPS i ich interpretacja pozwoliły powiązać w późniejszych badaniach skład powłok z ich własnościami mechanicznymi i odpornością korozyjną.

Informacji dotyczących tworzenia glinokrzemianów i roli podłoża metalicznego dostarczyły badania XPS ceramicznych powłok $SiO_2-Al_2O_3$ nanoszonych na folie FeCrAl w celach ich ochrony przed korozją wysokotemperaturową. Powłoki te nanosiłem metodą zol-żel i poddawałem wysokotemperaturowemu utlenianiu oraz szokom termicznym. Glinokrzemiany należą do materiałów ceramicznych odpornych na temperaturę powyżej $1400^\circ C$. Różne szybkości dyfuzji jonów Al^{3+} oraz Si^{4+} w stałych roztworach $SiO_2-Al_2O_3$ prowadzą do segregacji tlenków, dzięki czemu możliwe jest tworzenie złożonych struktur glinokrzemianowych. Na kinetykę tworzenia glinokrzemianów wpływ ma sąsiedztwo innych materiałów, np. podłoża metaliczne. Do śledzenia tych złożonych procesów, przebiegających w bardzo cienkich warstwach technika XPS była optymalna, mimo że nie jest ona

przeznaczona do badań strukturalnych. Celem badań XPS było również powiązanie składu docelowego powłok z odpornością na korozję wysokotemperaturową. Chcąc dysponować obszernym materiałem porównawczym dla XPS, wykonywano analizy powłok o różnym składzie nominalnym oraz różnej grubości. Dla lepszego zobrazowania zjawisk zachodzących w pobliżu granic faz powłoka–podłoże analizowano powłoki jednowarstwowe oraz wielowarstwowe. Dla wyeksponowania roli metalicznego podłoża (FeCrAl) analogicznej obróbce termicznej poddano również materiały proszkowe o tym samym wyjściowym składzie nominalnym. Interpretując wyniki badań XPS, konfrontowano je z analizami SEM z mikrosondą rentgenowską.

Stwierdziłem, że skład chemiczny powłok ulegał radykalnym przeobrażeniom w trakcie ich starzenia przez 700 godz. w powietrzu w 1200°C. Na powierzchni zewnętrznej powłok występowało wyższe stężenie atomów Al w stosunku do atomów Si w porównaniu do stosunku Si:Al w wyjściowych roztworach powlekających. Stosunki te są również wyższe w porównaniu do analogicznych proszków poddawanych tej samej obróbce termicznej. Na przykład dla pojedynczej warstwy SiO₂-Al₂O₃, przy nominalnych stosunkach Si:Al wynoszących 1:1 oraz 1:3, zaobserwowano ok. 30% wzrost względnej zawartości glinu, jednak dla powłoki o nominalnym Si:Al=3:1 wzrost ten jest aż 15-krotny. Zjawisko to zinterpretowałem jako wynik odrdzeniowej dyfuzji kationów Al³⁺ po defektach punktowych lub jako wynik wzrostu zgorzeli α -Al₂O₃ z jednoczesną odrdzeniową dyfuzją kationów Al³⁺ i dordzeniową dyfuzją tlenu po granicach ziaren. Uogólniając, zauważyłem, że w wyniku obróbki wysokotemperaturowej początkowe wyraźne różnice pomiędzy nominalnymi stosunkami Si:Al w próbkach wyrównały się. Na przykład w powłoce 1-warstwowej początkowy stosunek 3:1 zmienił się na 0,19, a w powłoce o stosunku 1:3 – na 0,26. Zauważyłem, że na te przemiany fazowe wpływ miały przede wszystkim metaliczne podłoże i obecność w nim glinu. Na przykład Al z podłoża FeCrAl brał udział w tworzeniu wiązań Al-O-Si. W 1200°C zawarty w stopie FeCrAl glin segregował nie tylko na powierzchnię stali, tworząc zgorzelinę, lecz także dalej na powierzchnię zewnętrzną przez powłokę SiO₂-Al₂O₃. Dyfundujące do powłoki jony Al przy niedomiarze tlenu tworzyły niestechiometryczne tlenki, obniżając średnią energię wiązań Al 2p. Obserwowane zwiększenie zawartości Al było mniejsze w powłokach wielowarstwowych. Mniejszy w nich był również spadek średniej energii wiązań Al 2p. Na powierzchni zewnętrznej powłok wykryto minimalne ilości Fe oraz Cr, które przedyfundowały z podłoża (<1% at.). Korzystnym trendem była większa dyfuzja Cr niż Fe z podłoża do powłoki. Badania XPS poszerzyły wiedzę na temat mechanizmów tworzenia powłok ochronnych przed korozją wysokotemperaturową.

Technikę XPS wykorzystałem do opracowania własnej technologii otrzymywania nowych żaroodpornych powłok ceramicznych $\text{CeO}_2\text{MnO}_2/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ na foliach FeCrAl spełniających jednocześnie funkcje ochronne dla metalicznego podłoża oraz funkcje warstwy pośredniej dla fazy aktywnej katalitycznie w wysokotemperaturowych procesach spalania o zwiększonej zdolności magazynowania tlenu. Przedmiotem zainteresowania badań XPS była zwłaszcza stabilność składu chemicznego w przekroju powłoki (jej zewnętrznych warstw) w warunkach wysokiej temperatury i jej gwałtownych zmian. Ważnym zadaniem postawionym przed XPS było określenie postaci, w jakiej Ce występuje na powierzchni powłoki, oraz wpływu dodatków na jego stabilizację w strukturze $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$.

Okazało się, że postawione wyżej cele spełniała powłoka o grubości ok. 20 μm i nominalnym składzie 57% CeO_2 , 3% Mn, 18% SiO_2 , 22% Al_2O_3 nakładana metodą natrysku pneumatycznego. Wykonany profil głębokościowy (do 20 nm) zewnętrznej warstwy tej powłoki pokazał, że zmiany ilości poszczególnych składników w tym profilu są nieznaczne. Dla przykładu zawartość Ce na powierzchni zewnętrznej kalcynowanej w 750°C, a następnie trawionej 10 i 20 min mieściła się w bardzo wąskim przedziale: 11-12% at. Po starzeniu powłoki w 1200°C zawartość Ce zmieniała się w przedziale 10-14% at. Podobny rozkład Ce zaobserwowano po szokach termicznych. Interesująca jest również stała ilość domieszkowanego glinu na poziomie ok. 15% at. Względną stabilność składu pierwiastkowego rozszerzono na całą grubość powłoki po analizach SEM z EDX. Stała zawartość zaimplementowanego ceru, zwłaszcza w wierzchnich warstwach osadzonej powłoki, jest bardzo istotna dla katalitycznych funkcji jako źródło tlenu w reakcjach redox. Badania XPS porównawczych dwuskładnikowych powłok $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ poddawanych analogicznym procedurom utleniania i szoków termicznych jak powłoki $\text{CeO}_2\text{MnO}_2/\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ wykazały, że główną rolę w stabilizacji składu powłoki odegrały domieszki proszków syntetycznego bemitu lub aerożelu (AEROSIL 380; Degussa). Wykazałem, że cer w świeżej powłoce kalcynowanej w 750°C występował na (4+) stopniu utlenienia. Tę postać, jako jedyną obserwowano już w 200°C, co było konsekwencją rozkładu $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. W 300°C ponownie jednak zaobserwowano charakterystyczne linie Ce^{3+} w widmie Ce 3d. Udział Ce^{3+} w stosunku do całkowitej ilości Ce oszacowano na 13 %, a w $T=500^\circ\text{C}$ wzrósł on nawet do 17 %. Opierając się na doświadczeniach innych autorów, wskazałem na możliwość pojawienia się fazy pośredniej Ce-O-Si, która podczas dalszej obróbki cieplnej ulegała rozkładowi do amorficznego SiO_2 oraz krystalicznego CeO_2 . W wyniku starzenia powłoki w atmosferze utleniającej w 1200°C widmo Ce 3d pozostało bez zmian.

Układy $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ wytwarzane techniką zol-żel są wykorzystywane w powłokach antyrefleksyjnych, płaskich falowodach, filtrach optycznych i sensorach optycznych. Domieszkując je luminoforami, nadaje się im własności luminescencyjne. Technikę XPS wykorzystalem do zbadania cienkich warstw (< 100 nm) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ domieszkowanego europem. Celem XPS było określenie składu chemicznego powłok luminescencyjnych oraz wiązań chemicznych obecnych na powierzchni powłoki decydujących o jej własnościach luminescencyjnych. Szczególnie istotna była identyfikacja formy Eu występującego w matrycy $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Dekonwolucja widm C 1s dla badanej powłoki $\text{Eu}/(\text{SiO}_2+\text{TiO}_2)$ oraz referencyjnych SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ wskazała na obecność grup hydroksylowych. Są one niekorzystne, ponieważ wygaszają luminescencję. Ich zanik obserwowano dopiero po wygrzaniu powłoki w temperaturze 450°C i z tego punktu widzenia taka wartość temperatury wygrzewania powłok powinna być minimalna do badań luminescencyjnych tego materiału. Interpretując widma Eu powierzchni powłoki w postaci „jak otrzymano”, stwierdziłem, że występuje on na (+3) stopniu utlenienia, a najbardziej prawdopodobną jego formą jest $\text{Eu}(\text{OH})_3$. Wniosek ten oparłem na podstawie położenia pików Eu $3d_{5/2}$, Eu 4d oraz pików satelickich (shake-down) charakterystycznych dla wiązań Eu^{3+} , a uwarunkowanych strukturą elektronową podpowłoki 4f tego pierwiastka. W przedziale temperatury $500\text{-}600^\circ\text{C}$ obserwowałem zanik grup OH^- i jednocześnie powstawanie wiązań Eu-O-Ti oraz Eu-O-Si. W powłokach wygrzewanych w temperaturze powyżej 700°C obserwowałem stały spadek intensywności linii Eu 3d oraz Eu 4d, co zinterpretowałem jako aglomerację Eu, a jej bezpośrednim skutkiem był spadek intensywności fotoluminoscencji. Niestety spadek intensywności fotoelektronów Eu był na tyle istotny, że nie pozwalał na głębszą interpretację jego widm.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1. Osiągnięcia naukowo-badawcze przed doktoratem

Po ukończeniu studiów w marcu 1981 r. podjąłem studia doktoranckie w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych na Politechnice Wrocławskiej, jako stypendysta Zakładów Azotowych „Kędzierzyn” w Kędzierzynie-Koźlu. Pracę doktorską pt. „Katalizatory do selektywnego usuwania tlenu z gazów nitrozowych w celu otrzymania czystego tlenu azotu” realizowałem pod kierunkiem prof. Jerzego Zabrzeskiego w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych na Politechnice Wrocławskiej. Zaproponowałem w niej nowatorską metodę otrzymywania czystego tlenu azotu z gazów nitrozowych poprzez katalityczną redukcję, występującego w nich tlenu wodorem. Dobrałem

selektywne katalizatory zapewniające całkowite usunięcie tlenu przy minimalnych stratach tlenu azotu. Proponowana metoda zapewniała znaczne oszczędności otrzymywania czystego NO do produkcji hydroksylaminy.

W okresie studiów doktoranckich byłem zaangażowany również w inne prace badawcze realizowane na potrzeby przemysłu chemicznego. Wynikiem jednego ze zleceń, realizowanego w ramach Centralnego Programu Badawczo Rozwojowego było moje autorskie opracowanie 'termochemicznego analizatora amoniaku'. Termochemiczny analizator stężeń amoniaku był nowatorskim rozwiązaniem umożliwiającym ciągły pomiar zawartości amoniaku w strumieniu zasilającym reaktor utleniania amoniaku (*Chemia Analityczna*. 1988, t. 33, z. 5, s. 779-787, załącznik 3). W tym czasie w polskim przemyśle brak było tego typu urządzeń – pomiary stężenia amoniaku, metodą kolorymetryczną, wykonywano okresowo z dość szerokim przedziałem tolerancji błędu. Analizator ten po przetestowaniu w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach wykorzystywano w ZA 'Kędzierzyn' w Kędzierzynie-Koźlu.

Za prowadzoną w tym okresie działalność badawczą i współpracę z przemysłem wyróżniony zostałem 3 nagrodami Dyrektora Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej.

Pracę doktorską, wyróżnioną przez Radę Naukową Instytutu obroniłem w 1988 r. Jej efektem był przyznany patent (Patent Polska, nr 156006, załącznik 3, rozdz. 3.3). W tym okresie opublikowałem łącznie 3 artykuły naukowe i wygłosiłem 3 referaty konferencyjne (załącznik 3). Ponadto byłem współautorem 3 prac naukowych wydawanych przez Politechnikę Wrocławską jako „Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych” (nr 24 (1982), nr 31 (1985; 2 prace.).

5.2. Osiągnięcia naukowo-badawcze po doktoracie

W mojej działalności naukowo-badawczej po doktoracie wyróżniam 3 obszary: technologie w ochronie powietrza atmosferycznego, modelowanie procesów chemicznych oraz rentgenowska spektroskopia fotoelektronów w katalizie i badaniach katalizatorów, w technologii materiałów polimerowych, w procesach korozji i technologii powłok ochronnych

5.2.1. Technologie w ochronie powietrza atmosferycznego

Wymiernym efektem moich prac w tym obszarze były 4 patenty, 3 wdrożenia, certyfikaty i homologacje.

Ważnym osiągnięciem, z wiodącym moim udziałem, było opracowanie katalizatora wanadowego do selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem (SCR). Nowatorskim w tym rozwiązaniu (*Patent Polska, nr 166325, załącznik 3, rozdz. 3.3*) było zastosowanie jako monolitycznego nośnika elektrochemicznie formowanej folii Al lub stopu AlTi o podwyższonej odporności temperaturowej i mechanicznej. Byłem współautorem technologii wytwarzania polskiego katalizatora trójfunkcyjnego do spalin silnikowych z zapłonem iskrowym (TWC), który uzyskał polskie certyfikaty i homologacje i był produkowany przez Hutę Baildon w Katowicach w różnych wersjach. Byłem również współautorem ‘filtrokatalizatora’ spalin silnikowych z zapłonem samoczynnym (*Patent Polska, nr 202209*) o dużej emisji cząsteczkowej. Przy moim wiodącym udziale powstały prototypowe filtry ‘sadzy diesla’ do oczyszczania spalin z autobusów miejskich o dużej emisji cząsteczkowej (IKARUS, JELCZ, MAN). Filtry te były testowane w latach 2010-2012 na liniach komunikacji miejskiej we Wrocławiu. Z moim udziałem (Główny Wykonawca w projekcie UDA-POIG.01.03.01-00-072/08) powstała pierwsza w Polsce pilotażowa instalacja usuwania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń węgla usytuowana w kopalni Jas Mos. We wrześniu 2013 r zespół realizujący ten projekt otrzymał od Ministra Gospodarki Janusza Piechocińskiego list gratulacyjny za realizację projektu o dużym znaczeniu dla gospodarki krajowej i opracowanie innowacyjnej technologii na skalę światową.

Tabela 5.2.1. Wykaz osiągnięć z zakresu technologii w ochronie powietrza atmosferycznego

Ilość patentów	4
Udział w projektach badawczych (NCBR, KBN, POIG) jako	
Kierownik	2
Główny Wykonawca	2
Wykonawca	2
Udział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych	
Wygłoszenie referatu	6
Poster	9
Ilość publikacji	
w czasopismach z bazy JCR	5
w czasopismach spoza bazy JCR	9
w rozdziałach książek	4

Wymienione osiągnięcia nie byłyby możliwe bez wsparcia finansowego projektów, w które byłem zaangażowany. Jako Kierownik oraz Główny Wykonawca pozyskiwałem środki finansowe na realizację poszczególnych projektów: KBN, NCBR, POIG, MPK Wrocław,

Cuprum Business SA we Wrocławiu. Naukowe aspekty tych osiągnięć były publikowane i prezentowane na konferencjach zagranicznych i krajowych.

Moje osiągnięcia w obszarze nowych technologii w ochronie powietrza atmosferycznego podsumowałem w Tabeli 5.2.1., a ich szczegółowe omówienie zawiera Załącznik 3.

5.2.2. Modelowanie procesów chemicznych

Moje osiągnięcia w tym obszarze stanowią niewielką część ogólnego dorobku naukowego, wyodrębniłem je jednak w celu zaprezentowania moich pobocznych zainteresowań metodami numerycznymi i ich wykorzystaniem w komputerowej symulacji procesów technologicznych, złożonych reakcji chemicznych i in. Tematyka podejmowanych prac była inspirowana przez prof. dr hab. inż. Józefa Głowińskiego, który zaprosił mnie do współpracy. Wymiernym efektem mojej pracy był szereg publikacji i wystąpień konferencyjnych z moim współudziałem, co podsumowałem w tabeli 5.2.2., a ich szczegółowe omówienie zawiera Załącznik 3.

Tabela 5.2.2. Wykaz osiągnięć z zakresu modelowania procesów chemicznych

Ilość publikacji z bazy JCR	5
spoza bazy JC	3
Współudział w konferencjach naukowych	5

Nabyte umiejętności w zakresie komputerowych obliczeń i symulacji sprawiły, że poproszono mnie o przygotowanie i prowadzenie szeregu kursów kierunkowych na Wydziale Chemicznym PWr, w nowym dwustopniowym systemie kształcenia: Podstawy technologii chemicznej – podstawy, Inżynieria reaktorów chemicznych, Modelowanie procesów technologicznych, Kontrola i automatyka procesów

5.2.3. XPS w badaniach materiałów

Duża część mojego dorobku naukowego wynika z badań, w których wykorzystuję technikę rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oraz spektroskopii elektronów Augera. Badania techniką XPS i ich wyniki pojawiły się w moim dorobku naukowym w 2001 i wraz z nią moje prace nabrały charakteru interdyscyplinarnego. Wykorzystywałem w nich swoje wykształcenie z zakresu fizyki ciała stałego oraz zdobyte doświadczenia z dziedziny katalizy, poszerzone wkrótce o inne obszary nauki: materiały polimerowe, powłoki ochronne, korozje, i in. Szeroki zakres tematyczny był możliwym dzięki uczestniczeniu w szerszych grupach badawczych, przy jednoczesnym zawężeniu swojej specjalizacji. Dlatego też moje osiągnięcia

są współautorskie. Mój udział w nich łatwo jest merytorycznie określić, bowiem w całości polega na przygotowaniu i realizacji eksperymentów XPS, w całości na interpretacji widm i współudziale w końcowym przygotowaniu wniosków wynikających z badań XPS.

Prace naukowo-badawcze, w których uczestniczyłem dotyczyły:

- ✓ Zastosowania techniki XPS wraz z innymi komplementarnymi (SEM, TEM, XRD, FTIR,...) w badaniach procesów przebiegających na powierzchni ciał stałych: katalizy homo- i heterogenicznej, plazmowej modyfikacji materiałów polimerowych, korozji, starzenia materiałów, formowania powłok ochronnych
- ✓ Analiz i interpretacji widm XPS powierzchni i warstw o grubościach <100 nm jako źródła wiedzy o materiałach i procesach ich wytwarzania

Ze względu na interdyscyplinarny charakter publikacji, których jestem współautorem ukazały się one w czasopismach o tematyce z różnych obszarów nauki. Prawie zawsze były to czasopisma z bazy JCR o dużej renomie w swojej dyscyplinie. Szczegółową listę moich osiągnięć publikacyjnych i ich propagowaniu na konferencjach naukowych oraz zrealizowanych projektów badawczych, zamieściłem w Załączniku 3. Ich syntetyczny wykaz przedstawiłem w tabeli 5.2.3.

Tabela 5.2.3. Wykaz osiągnięć z zakresu wykorzystywania XPS w badaniach materiałów

Udział w projektach badawczych:	
Kierownik	1
Główny Wykonawca	5
Wykonawca	13
Udział i współudział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych	11
Ilość publikacji	
w czasopismach z bazy JCR	44
w czasopismach spoza bazy JCR	9
w rozdziałach książek	1

5.3. Współpraca z ośrodkami naukowymi

Za swoje osiągnięcie uważam wieloletnią, stałą współpracę z renomowanymi instytucjami naukowymi: Wydziałem Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, Wydziałem Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Nawiązałem współpracę z Wydziałem Nauk Przyrodniczych na Uniwersytecie Comeniusa w Bratysławie. Dokumentację tej współpracy zamieściłem w Załączniku 3.

5.4. Podsumowanie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Liczba publikacji z bazy JCR	56
Sumaryczny IF	111,5
Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science	1004
Liczba cytowań według WoS bez autocytowań	975
Indeks Hirscha według Web of Science	19
Średnie cytowanie na artykuł (WoS)	17,9
Aktywny udział w konferencjach zagranicznych	10
Inne wskaźniki (według Centrum Wiedzy i Informacji Naukowo-Technicznej Politechniki Wrocławskiej. Baza DONA)	
Liczba publikacji naukowych ogółem	106
w tym	
artykuły	79
patenty	5
podręczniki	1
referaty konferencyjne	15
komunikaty konferencyjne	1
rozdziały w książkach	5

